

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A01N 25/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/56146
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. September 2000 (28.09.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02207	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 13. März 2000 (13.03.00)	
(30) Prioritätsdaten: 199 13 036.1 23. März 1999 (23.03.99) DE	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): AVEN-TIS CROPSCIENCE GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WÜRTZ, Jochen [DE/DE]; Grosse Hohl 3F, D-55411 Bingen am Rhein (DE). MAIER, Thomas [DE/DE]; Kapellenstrasse 16, D-65719 Hofheim (DE). SCHNABEL, Gerhard [DE/DE]; Amselweg 10, D-63820 Elsenfeld (DE). JOHANN, Gerhard [DE/DE]; Danziger Strasse 15, D-65510 Idstein (DE).	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: LIQUID FORMULATIONS AND TENSIDE/SOLVENT SYSTEMS

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGE ZUBEREITUNGEN UND TENSID/LÖSUNGSMITTEL-SYSTEME

(57) Abstract

The invention relates to tenside-solvent systems for liquid organic formulations containing one or more tensides with an aromatic base and solvents in the form of one or more completely esterified organic phosphates and/or phosphonates which are as polar as possible but also water-soluble or water-soluble to 5 g/l. Said tenside-solvent systems are suitable for producing emulsifiable concentrates and corresponding liquid formulations derived therefrom such as aqueous sprays.

(57) Zusammenfassung

Tensid-Lösungsmittel-Systeme für flüssige organische Formulierungen (Zubereitungen), welche ein oder mehrere Tenside auf Aromatenbasis und einen oder mehrere möglichst polare, zugleich aber wasserunlösliche oder bis 5 g/l in Wasser lösliche vollständig veresterte organische Phosphate und/oder Phosphonate als Lösungsmittel enthalten, sind geeignet, für die Herstellung emulgierbarer Konzentrate und entsprechender davon abgeleiteter flüssiger Zubereitungen wie wäßrigen Spritzbrühen eingesetzt zu werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung**Flüssige Zubereitungen und Tensid/Lösungsmittel-Systeme**

5 Die Erfindung betrifft das Gebiet der Kombinationen aus Tensiden und Lösungsmitteln (Tensid-Lösungsmittel-Systeme) für flüssige Zubereitungen (auch Formulierungen genannt). Die Erfindung betrifft dabei bevorzugt Tensid-Lösungsmittel-Systeme für Einphasen-Formulierungen von einem oder mehreren pestiziden Wirkstoffen, wobei keiner der Wirkstoffe in Wasser gut löslich ist,

10 vorzugsweise jeder Wirkstoff eine Löslichkeit von 5 Gramm pro Liter (g/l) oder weniger als 5 g/l in Wasser besitzt. Insbesondere betrifft die Erfindung Emulsionskonzentrate (engl. : "emulsifyable concentrates", EC) auf Basis organischer Lösungsmittel und pestizider, z. B. herbizider Wirkstoffe unterschiedlicher Polarität, speziell emulgierbare Konzentrate, die einen oder

15 mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe Desmedipham, Phenmedipham, Ethofumesat und Herbizide physikalisch-anwendungstechnisch ähnlichen Typs, beispielsweise der Herbizide aus der Reihe der Phenoxyphenoxypropionate oder der Heteroaryloxyphenoxypropionate, enthalten.

20 Im allgemeinen werden Wirkstoffe nicht als Reinstoffe, sondern je nach Anwendungsgebiet und gewünschter physikalischer Beschaffenheit der Anwendungsform in Kombination mit bestimmten Hilfsstoffen eingesetzt, d. h. sie werden "formuliert". Häufig enthalten derartige Formulierungen anstelle von Einzelwirkstoffen Kombinationen verschiedener Wirkstoffe, um die Eigenschaften

25 der Einzelwirkstoffe bei der Anwendung gemeinsam zu nutzen oder auch weil die Einzelwirkstoffe in der Kombination synergistisch sind, d. h. überadditive Wirkungssteigerungen ergeben.

30 Unabhängig vom Formulierungstyp sowie davon, ob die Formulierungen einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, ist man insbesondere im landwirtschaftlichen Bereich bestrebt, eine möglichst hohe Wirkstoffkonzentration ("Beladung") der jeweiligen

Formulierung zu erreichen, da eine hohe Konzentration der Wirkstoffe eine Reduktion der auszubringenden Volumina ermöglicht und folglich Materialeinsparungen im Bereich der ausgebrachten Hilfsstoffe, sowie Einsparungen im Verpackungs- und Logistik-Bereich nach sich zieht.

5 Daher sind hochkonzentrierte stabile Formulierungen und Coformulierungen mit umweltfreundlichen Hilfsstoffen von grundsätzlichem Interesse.

Prinzipiell können Wirkstoffe auf unterschiedliche Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben 10 sind. Allgemein kommen als Formulierungsmöglichkeiten dafür beispielsweise in Betracht: Spritzpulver (WP), Öl-in-Wasser- bzw. Wasser-in-Öl-Emulsionen (EW bzw. EO), Suspensionen (SC), Suspoemulsionen (SE), emulgierbare Konzentrate (EC) oder auch Granulate zur Boden- oder Streuapplikation bzw. wasserdispergierbare Granulate (WG). Die genannten Formulierungstypen sind im 15 Prinzip bekannt und werden z. B. beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C.Hauser-Verlag, München, 4.Auflage 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel-Dekker N.Y., 1973; K.Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed., 1979, G.Goodwin Ltd. London.

20 Handelt es sich bei den zu formulierenden Wirkstoffen um solche geringer Polarität, z. B. nicht salzartige oder überwiegend hydrophobe Reste enthaltende und daher in Wasser kaum lösliche Verbindungen, sind die Formulierungsmöglichkeiten naturgemäß eingeschränkt. Dies trifft beispielsweise auf herbizide Wirkstoffe wie Desmedipham (DMP) und Phenmedipham (PMP) zu, die der Gruppe der 25 Biscarbamate angehören und deren Wasserlöslichkeit 7 mg/l bzw. 4,7 mg/l beträgt. Ähnlich verhält es sich mit herbiziden Wirkstoffen aus der Gruppe der Sulfonate wie beispielsweise Ethofumesat (Wasserlöslichkeit: 50 mg/l) oder Benfuresat (Wasserlöslichkeit: 261 mg/l).

30 Flüssigformulierungen von Herbiziden der vorstehend aufgeführten Art sind bereits bekannt. So werden beispielsweise in WO-A-85/01286 Flüssigformulierungen

beschrieben, die PMP und/oder Metamitron enthalten. Als Lösungsmittel werden in diesem Zusammenhang Ester von Polyalkoholen, Ether, Ketone, in Wasser unlösliche Alkohole, (Poly-)Glykole und Öle pflanzlichen, aber auch mineralischen Ursprungs erwähnt, und als geeignete Emulgatoren werden nur allgemein

5 nitionogene, aber auch ampholytische, kationische oder anionische Tenside für die beschriebenen Flüssigformulierungen genannt.

Alternativ zu Emulsionskonzentraten auf Lösungsmittelbasis kommen für die oben genannten Wirkstoffe unter anderem Wasser enthaltende Suspensionskonzentrate

10 (SC) bzw. Suspoemulsionen (SE) in Betracht. Derartige Formulierungen sind in WO-A-95/23505, EP-A-0637910 und WO-A-92/09195 beschrieben.

Im Unterschied zu den thermodynamisch stabilen Emulsionskonzentraten, die sich durch Ihre theoretisch unbegrenzte Lagerstabilität auszeichnen, sind Suspensionen

15 – wie Makroemulsionen auch – nur kinetisch stabil, d. h. nach einer individuell unterschiedlich langen Zeit ist bei letzteren mit Phasentrennung und damit einem "Zerfall" der Formulierung zu rechnen. Weiterhin weisen Suspensionen gegenüber Emulsionskonzentraten den Nachteil auf, daß im Konzentrat nur ein Teil, in der Regel nur ein kleiner Teil des eingesetzten Wirkstoffs oder Wirkstoffgemischs in 20 gelöster Form vorliegt. Beim Verdünnen der Suspension mit Wasser zur Herstellung der Spritzbrühe wird ein Auflösen der im Konzentrat ungelösten Anteile meist nicht oder nicht vollständig erreicht, d. h. die Spritzbrühe bleibt weiterhin eine Suspension. Wie zahlreiche biologische Versuche gezeigt haben, insbesondere auch im Falle der Wirkstoffe DMP, PMP und Ethofumesat, ist es jedoch meist von 25 Vorteil, wenn die Wirkstoffe auch in der Spritzbrühe so weit wie möglich im gelösten Zustand vorliegen: Die Effizienz der Formulierung ist demnach umso besser, je feiner die Wirkstoffe in der Spritzbrühe dispergiert sind.

Zudem ergeben sich bei einer sehr feinen Verteilung der Wirkstoffe in der

30 Spritzbrühe applikationstechnische Vorteile, z. B. verminderte Verstopfungsgefahr für die Spritzdüsen, verminderter Reinigungsaufwand etc.

Darüberhinaus sind Emulsionskonzentrate - im Gegensatz zu Suspensionen, die eine Vermahlung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe voraussetzen - vorteilhafterweise mit sehr kleinem Energieeintrag und technisch einfachen Rührwerkzeugen herstellbar, d.h. bereits bei der Fertigung ergeben sich gegenüber

5 letzteren Vorteile durch Energiekostenersparnis

Um auch in der Spritzbrühe einen möglichst großen Teil an Wirkstoff(en) in Lösung zu halten, stellt sich daher im vorliegenden Fall die Aufgabe, flüssige Zubereitungen mit in Wasser unlöslichen Lösungsmitteln zu finden, deren Polarität hohe

10 Konzentrationen der Wirkstoffe ermöglicht. Eine Korrelation zwischen der Polarität des Lösungsmittels und der Polarität des oder der Wirkstoffe, mit deren Hilfe sich geeignete Lösungsmittel für bestimmte Wirkstoffe voraussagen ließen, existiert jedoch nicht. Die Beantwortung der Frage, ob sich im Einzelfall geeignete derartige Lösungsmittel finden lassen oder nicht, erfordert oft aufwendig viele Versuche und

15 bleibt selbst dann manchmal offen.

In FR-A-2597720, FR-A-2599593 sowie in BE-A-904874 sind bereits Emulsionskonzentrate beschrieben, die – in Abweichung von den oben zitierten Schriften – in Verbindung mit (mindestens) einem Herbizid vom Biscarbamat-Typ

20 (also insbesondere PMP oder DMP) eine Lösungsmittelkombination aus Tributylphosphat und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie insbesondere N-Methylpyrrolidon (NMP) enthalten.

Weiterhin beschreibt EP-A-0328217 emulgierbare Konzentrate, die Ethofumesat

25 und als Lösungsmittel Tributylphosphat enthalten. Nachteilig bei letzterem Formulierungstyp ist die Verwendung von Tributylphosphat, weil es als gefährliche Chemikalie gilt (vgl. z. B. Chemikaliengesetz). Dadurch ist zwar die Verwendung von Tributylphosphat nicht unmöglich oder verboten, jedoch ist die Verwendung in der Regel mit Auflagen verbunden oder generell problematisiert.

Neben der rein formulierungstechnischen Aufgabe, eine stabile konzentrierte flüssige Formulierung bereitzustellen, welche bei Verdünnung mit Wasser Spritzbrühen mit physikalisch-anwendungstechnisch günstigen Eigenschaften ergibt, stellt sich vorzugsweise zusätzlich die Aufgabe, flüssige Formulierungen mit

5 biologisch günstigen Eigenschaften bereitzustellen. Die für die flüssigen Formulierungen einzusetzenden Hilfsmittel sollten deshalb hinsichtlich der biologischen Eigenschaften breit einsetzbar sein und die Eigenschaften der verwendeten Wirkstoffe unterstützen bzw. möglichst nicht nachteilig beeinflussen.

10 Weiterhin ist bekannt, daß die biologische Aktivität mancher pestizider Wirkstoffe in einigen Fällen durch niedermolekulare organische Verbindungen gesteigert werden kann. So eignen sich gemäß BE-A-597284 Ester oder Teilester auf Basis der Orthophosphorsäure und Alkoholen auf Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkyl- und/oder Heterocyclen-Basis zur Wirkungsverstärkung von Herbiziden, beispielsweise von

15 herbiziden Phenylharnstoffderivaten wie Monuron, Azolen wie Amitrol, Triazinen wie Simazin und Propionsäurederivaten wie Dalapon. Die dabei als Hilfsmittel spezifisch beschriebenen Phosphorsäureester umfassen lediglich relativ unpolare oder ganz wasserlösliche Phosphorsäureester, die für die Herstellung von

20 Emulsionskonzentraten nicht besonders geeignet sind. Zudem sind in dieser Schrift die im Rahmen der Aufgabenstellung bevorzugten Wirkstoffe wie Biscarbamate (Phen- und Desmedipham) oder Sulfonate (Ethofumesat) nicht erwähnt.

In DE-A-2914164 sind synergistische Wirkungen beschrieben, die bei Herbiziden mit desikkativer Wirkung an Kulturpflanzen, d. h. beispielsweise Herbiziden aus der

25 Gruppe der Phenylharnstoffe (z. B. Metoxuron, Diuron) oder der Triazine (z. B. Atrazin, Simazin), auftreten, wenn sie mit Lösungsmitteln kombiniert werden, wie sie in der metallurgischen Industrie bei der Metallgewinnung oder als Weichmacher für Polymere eingesetzt werden. Aus der Druckschrift geht nicht hervor, welche der allgemein genannten Lösungsmittel für die Herstellung von Emulsionskonzentraten

30 und daraus herstellbarer flüssiger Zubereitungen geeignet sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bestimmte Tensid-Lösungsmittel-Systeme in besonderer Weise geeignet sind, für die Herstellung emulgierbarer Konzentrate und entsprechender davon abgeleiteter flüssiger Zubereitungen wie wäßrigen Spritzbrühen eingesetzt zu werden.

5

Gegenstand der Erfindung sind Tensid-Lösungsmittel-Systeme für flüssige organische Formulierungen (Zubereitungen), dadurch gekennzeichnet, daß sie

- ◆ ein oder mehrere Tenside auf Aromatenbasis und
- ◆ einen oder mehrere möglichst polare, zugleich aber wasserunlösliche oder

10 bis 5 g/l in Wasser lösliche, vorzugsweise bis 3 g/l, insbesondere bis 2 g/l in Wasser lösliche, vollständig veresterte organische Phosphate und/oder Phosphonate als Lösungsmittel

10

(= erfindungsgemäßes Tensid/Lösungsmittel-System)
enthalten.

15

Gegenstand der Erfindung sind auch flüssige Formulierungen, insbesondere herbizide Formulierungen, welche

- (a) einen oder mehrere in Wasser unlösliche Wirkstoffe,
- (b) das erfindungsgemäße Tensid/Lösungsmittel-System (= Komponenten-
20 mischung (b)),
- (c) gegebenenfalls weitere organische Lösungsmittel,
- (d) gegebenenfalls weitere Tenside und/oder Polymere und
- (e) gegebenenfalls Wasser

enthalten.

25

Erfindungsgemäß einsetzbare Tenside auf Aromatenbasis sind beispielsweise oberflächenaktive mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituierte und nachfolgend derivatisierte Benzole oder Phenole, welche in der Lösungsmittelphase löslich sind und diese – zusammen mit den darin gelösten Wirkstoffen – bei

30 Verdünnung mit Wasser (zur Spritzbrühe) emulgieren.

Beispiele für derartige Tenside sind:

b1.1) Phenole, Phenyl-(C₁-C₄)alkyl-ether oder (poly)alkoxylierte Phenole [= Phenol-(poly)alkylen glykolether], beispielsweise mit 1 bis 50 Alkylenoxy-Einheiten im (Poly)alkylenoxyteil, wobei der Alkylanteil vorzugsweise jeweils 1 bis 4 C-Atome aufweist, vorzugsweise mit 3 bis 10 mol Alkylenoxid umgesetztes Phenol,

b1.2) (Poly)alkylphenole oder (Poly)alkylphenolalkoxylate [= Polyalkylphenol-(poly)alkylen glykolether], beispielsweise mit 1 bis 12 C-Atomen pro Alkylrest und 1 bis 150 Alkylenoxy-Einheiten im Polyalkylenoxyteil, vorzugsweise mit 1 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Tri-n-butylphenol oder Triisobutylphenol,

b1.3) Polyarylphenole oder Polyarylphenolalkoxylate [= Polyarylphenol-(poly)alkylen glykolether], beispielsweise Tristyrylphenolpolyalkylen glykolether mit 1 bis 150 Alkylenoxy-Einheiten im Polyalkylenoxyteil, vorzugsweise mit 1 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Tristyrylphenol,

b1.4) Verbindungen, die formal die Umsetzungsprodukte der unter b1.1) bis b1.3) beschriebenen Moleküle mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure darstellen und deren mit geeigneten Basen neutralisierte Salze, beispielsweise der saure Phosphorsäureester des dreifach ethoxylierten Phenols, der saure Phosphorsäureester eines mit 9 mol Ethylenoxid umgesetzten Nonylphenols und der mit Triethanolamin neutralisierte Phosphorsäureester des Reaktionsproduktes von 20 mol Ethylenoxid und 1 mol Tristyrylphenol sowie

b1.5) saure und mit geeigneten Basen neutralisierte (Poly)alkyl- und (Poly)arylbenzolsulfonate, beispielsweise mit 1 bis 12 C-Atomen pro Alkylrest bzw. mit bis zu 3 Styroleinheiten im Polyarylrest, vorzugsweise (lineare) Dodecylbenzolsulfonsäure und deren öl-lösliche Salze wie beispielsweise das Isopropylammoniumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Bei den Alkylenoxy-einheiten sind Ethylenoxy-, Propylenoxy- und Butylenoxy-einheiten, insbesondere Ethylenoxyeinheiten bevorzugt.

Bevorzugte Tenside aus der Gruppe der Tenside auf Aromatenbasis sind insbesondere beispielsweise

mit 4 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetztes Phenol, kommerziell beispielsweise in

5 Form der Agrisol®-Marken (Akcros) erhältlich,

mit 4 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Triisobutylphenol, kommerziell

beispielsweise in Form der Sapogenat T®-Marken (Clariant) erhältlich,

10 mit 4 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Nonylphenol, kommerziell beispielsweise in Form der Arkopal®-Marken (Clariant) erhältlich,

mit 4 bis 150 mol Ethylenoxid umgesetztes Tristyrylphenol, beispielsweise

Soprophor CY/8® (Rhodia) und

15 saures (lineares) Dodecylbenzolsulfonat, kommerziell beispielsweise in Form der Marlon®-Marken (Hüls) erhältlich.

Organische Phosphate bzw. Phosphonate [Komponente (b2)] im Sinne der

20 Erfindung sind vollständig umgesetzte, nicht verseifte Ester der ortho-
Phosphorsäure bzw. einer Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Poly(alkyl)-aryl- oder
Poly(arylalkyl)-aryl-Phosphonsäure. Bevorzugt eignen sich dabei (möglichst) polare,
zugleich aber weitgehend wasserunlösliche Verbindungen, die aufgrund ihrer
Grenzflächenaktivität die Grenzflächenspannung der den Wirkstoff (a) oder die
25 Wirkstoffe (a) enthaltenden Öltröpfchen in der Spritzbrühe gegenüber der äußeren
wässrigen Phase so herabsetzen, daß sich im Verbund mit den in der Formulierung
zusätzlich enthaltenen Tensiden/Emulgatoren eine applikationstechnisch
einwandfreie stabile Verdünnung/Spritzbrühe ergibt. Besonders bevorzugt eignen
sich Verbindungen der obengenannten Art, die vor oder nach der Veresterung mit
30 der ortho-Phosphorsäure bzw. Phosphonsäure alkoxyliert wurden, insbesondere

Tri(butoxyethyl)phosphat (TBEP), das bei 20 °C eine Wasserlöslichkeit von 1,1 g/l besitzt.

Die Verbindungen der Komponente (b2) haben das gemeinsame Merkmal, daß sie 5 in wässriger Lösung keine - z.B. mit Lichtstreumessungen oder anderen Verfahren nachweisbaren - Mizellaren Aggregate ausbilden. Dies grenzt sie von den Phosphorsäureestertensiden ab und rechtfertigt ihre Einstufung als Lösungsmittel.

Geeignete polare und zugleich weitgehend wasserunlösliche organische 10 Phosphorsäureester sind die formal dreifach mit Alkoholen umgesetzten Ester der Orthophosphorsäure und die Oxalkylate der formal ein- und/oder zweifach mit Alkoholen umgesetzten Orthophosphorsäure. Als Verbindungen eignen sich dabei beispielsweise:

15 b2.1) weitgehend wasserunlösliche polare Ester der Phosphorsäure mit Alkoholen aus der Gruppe enthaltend Phosphorsäureester mit

- einwertigen Alkanolen mit 5 bis 22 C-Atomen, z.B. mit n-, i- oder neo-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol,
- Diolen oder Polyolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin,
- 20 - Aryl-, Alkylaryl-, Poly(alkyl)aryl- und Poly(arylalkyl)arylalkoholen, beispielsweise mit Phenol, Kresol, Octylphenol, Nonylphenol, Triisobutylphenol und/oder Tristyrylphenol,
- alkoxylierten Alkoholen, die durch Umsetzung der vorstehend genannten Alkohole mit Alkylenoxiden, vorzugsweise (C₁-
- 25 C₄)Alkylenoxiden erhalten werden, und
- alkoxylierten Alkoholen, die durch Umsetzung einwertiger Alkanole mit 1 bis 4 C-Atomen und Alkylenoxidenerhalten werden,

wobei die 3 Alkoholkomponenten des Phosphorsäureesters gleich oder verschieden sein können und so ausgewählt sind, daß der Ester als 30 weitgehend wasserunlösliches polares Lösungsmittel einsetzbar ist.

Weiterhin geeignet sind

b2.2) weitgehend wasserunlösliche und zugleich polare Phosphonate auf Basis von zweifach mit Alkoholen und/oder alkoxylierten Alkoholen veresterten Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Poly(alkyl)-aryl- oder Poly(arylalkyl)-aryl-

5 Phosphonsäuren, vorzugsweise Ester mit

- einwertigen Alkanolen mit 1 bis 22 C-Atomen, z.B. mit z. B. n-Methanol, n-Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i- oder t-Butanol, n-, i- oder neo-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, oder auch sec-Butanol,

10 - Diolen oder Polyolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin,

- Aryl-, Alkylaryl-, Poly(alkyl)aryl- oder Poly(arylalkyl)arylalkoholen, beispielsweise mit Phenol, Kresol, Octylphenol, Nonylphenol, Triisobutylphenol und/oder Tristyrylphenol oder

- alkoxylierten Alkoholen, die durch Umsetzung der vorstehend genannten Alkohole mit Alkylenoxiden, vorzugsweise (C₁-C₄)Alkylenoxiden, erhalten werden,

als jeweiliger Alkoholkomponente, wobei die 2 Alkoholkomponenten des Phosphonsäureesters gleich oder verschieden sein können und so ausgewählt sind, daß der Ester als weitgehend wasserunlösliches polares

20 Lösungsmittel einsetzbar ist.

Grundsätzlich sind bei den Alkylenoxy-einheiten (C₁-C₄)Alkylenoxid-Einheiten bevorzugt, z. B. Ethylenoxy-, Propylenoxy- und/oder Butylenoxy-einheiten, insbesondere Propylenoxy- und/oder Ethylenoxyeinheiten.

25 Die Alkoholkomponenten enthalten vorzugsweise 1-200, insbesondere 1-150, ganz besonders 1-100 Alkylenoxyeinheiten, vorzugsweise Ethylenoxyeinheiten,

Bevorzugte Phosphorsäureester sind insbesondere beispielsweise

- mit alkoxylierten kurzkettigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 30 Alkylenoxy-einheiten im Polyalkylenoxy-teil dreifach

30

veresterte ortho-Phosphorsäure, beispielsweise Tributoxyethylphosphat (Clariant),

- mit Alkylalkoholen mit 5 bis 22 C-Atomen dreifach veresterte ortho-Phosphorsäure, beispielsweise Hostaphat CG 120[®] (Clariant), Tri-n-Octylphosphat („TOF“, Bayer), sowie
- mit gegebenenfalls alkoxylierten Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkylrest oder gegebenenfalls alkoxylierten Phenolderivaten, jeweils mit 0 bis 30 Alkylenoxy-einheiten im Polyalkylenoxy-teil teilweise veresterte ortho-Phosphorsäure, wobei die verbleibenden OH-Valenzen der ortho-Phosphorsäure nachfolgend alkoxyliert wurden (z.B. mit 1 bis 10 mol Alkylenoxid mit 1 bis 4 C-Atomen), beispielsweise das Reaktionsprodukt von Mono-/Dibutoxyethylphosphat und 2 mol Ethylenoxid bzw. 2 mol Propylenoxid (Clariant).

15 Bevorzugte Phosphonate sind insbesondere beispielsweise

- formal zweifach mit Alkoholen umgesetzte Ester der n-Octylphosphonsäure, beispielsweise die Hostarex-Typen[®] (Clariant).

Daneben enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen weitere Lösungsmittel,

20 Tenside und/oder Polymere, ohne daß die genannten vorteilhaften Eigenschaften des Tensid-/Lösungsmittelsystems verlorengehen. Optional können so beispielsweise noch anionogene Tenside wie Alkylpolyglykolethercarboxylate in die Formulierungen eingearbeitet werden. Beispiele für derartige anionogene Tenside sind Akypo RLM 45[®] (Kao) bzw. Marlowet 4538[®] (Condea).

25 Ebenso lassen sich auch kationische oder andere nichtionogene Tenside in die erfindungsgemäßen Emulsionskonzentrate einarbeiten. Beispiele für kationogene Tenside sind Genamin C-200[®] (Clariant) bzw. Armobolen 557[®] (Akzo), als nichtionogene Tenside kommen beispielsweise Emulsogen EL 400[®] (Clariant),

30 Serdox NOG 600[®] (Servo) oder auch tensidische Polymere auf Alkylenoxidbasis

wie beispielsweise Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere (z.B. Genapol PF40[®] (Clariant)) in Frage.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eignen sich als zusätzliche

5 Lösungsmittel beispielsweise unpolare Lösungsmittel, polare protische oder aprotisch dipolare Lösungsmittel und deren Mischungen. Beispiele für Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind

- aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Mineralöle, Paraffine oder Toluol, Xylole und Naphthalinderivate, insbesondere 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, 6-16C-Aromatengemische wie z.B. die Solvesso[®]-Reihe (ESSO) mit den Typen Solvesso[®] 100 (Kp. 162-177 °C), Solvesso[®] 150 (Kp. 187-207 °C) und Solvesso[®] 200 (Kp. 219-282 °C) und 6-20C-Aliphaten, die linear oder cyclisch sein können, wie die Produkte der Shellsol[®]-Reihe, Typen T und K oder BP-n Paraffine,

10 15 - halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Methylen-chlorid bzw. Chlorbenzol,

 - Ester wie z.B. Triacetin (Essigsäuretriglycerid), Butyrolacton, Propylencarbonat, Triethylzitrat und Phthalsäure-(C₁-C₂₂)alkylester, speziell Phthalsäure(C₄-C₈)alkylester,

20 25 - Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Alkylenglykolmonoalkyether und -dialkyether wie z.B. Propylenglykolmonomethylether, speziell Dowanol[®] PM (Propylenglykolmonomethylether), Propylen-glykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, Diglyme und Tetraglyme,

 - Amide wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid, Dimethylcapryl/caprin-fettsäureamid und N-Alkylpyrrolidone,
 - Ketone wie das wasserlösliche Aceton, aber auch mit Wasser nicht mischbare Ketone wie beispielsweise Cyclohexanon oder Isophoron,
 - Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril,

30 - Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan sowie

- Öle im allgemeinen, z.B. auf pflanzlicher Basis wie Maiskeimöl und Rapsöl.

Häufig eignen sich auch Kombinationen verschiedener Lösungsmittel, die zusätzlich Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i-, t- und 2-Butanol enthalten.

5

Bevorzugte zusätzliche organische Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Amide wie Dimethylcapryl-/caprinfettsäureamid und N-Methylpyrrolidon.

- 10 Mit den erfindungsgemäßen Tensid-/Lösungsmittelsystemen lassen sich nun überraschenderweise optisch transparente, thermodynamisch stabile und flüssige Emulsionskonzentrate unter anderem von Biscarbamat-(Desmedipham und/oder Phenmedipham) und/oder Sulfonat-Herbiziden (Ethofumesat) herstellen. Darüberhinaus beeinflußt das erfindungsgemäße Tensidsystem die pestizide Wirkung des/der eingearbeiteten Wirkstoffe in günstiger Weise.
- 15

Das erfindungsgemäße Tensid-/Lösungsmittelsystem gestattet auch die Herstellung von Emulsionskonzentraten mit anderen als den hier aufgeführten Wirkstoffen, sofern sie hinsichtlich ihrer Löslichkeiten ähnliche Eigenschaften aufweisen.

- 20 Beispielsweise eignen sich auch Herbizide aus der Gruppe der Phenoxyphenoxypropionate wie Diclofop-methyl, Cyhalofop-butynyl, der Heteroaryloxyphenoxypropionate wie Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-P-ethyl, Fluazifop-butyl, Fluazifop-P-butyl, Haloxyfop-methyl, Haloxyfop-etyl, Haloxyfop-P-methyl, Propquizofop, Quizalofop-ethyl, Quizalofop-P-ethyl oder Clodinafop-
- 25 propargyl, aus der Gruppe der Triazinone wie Metamitron, Metribuzin oder Hexazinon, aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe wie Triflusulfuron-methyl, Amidosulfuron, Iodosulfuron-methyl, Tribenuron-methyl, Triasulfuron, Thifensulfuron-methyl, Sulfosulfuron, Sulfometuron-methyl, Prosulfuron, Primisulfuron-methyl, Oxasulfuron, Metsulfuron-methyl, Ethoxysulfuron,
- 30 Ethametsulfuron-methyl, Cyclosulfamuron, Cinosulfuron, Chlorsulfuron, Chlorimuron-ethyl oder Bensulfuron-methyl, vorzugsweise in Form der Nicht-Salze,

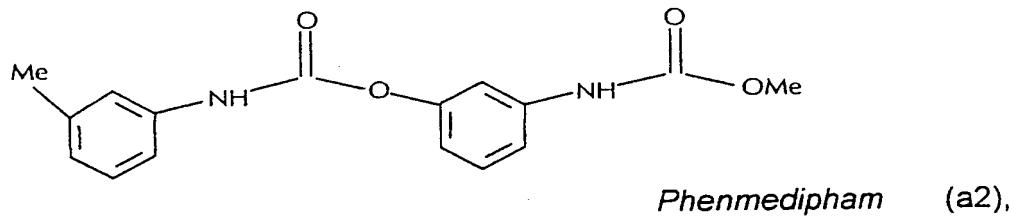
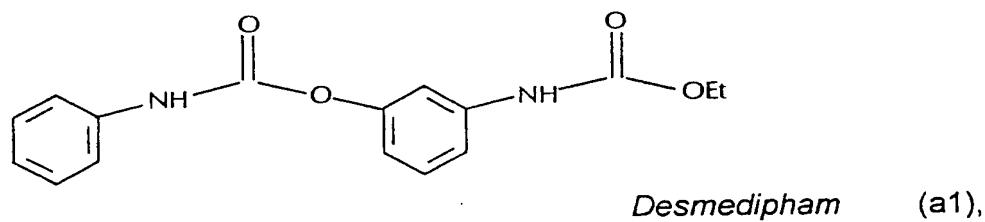
aber auch wenig wasserlösliche Pyridylsulfonylharnstoffe, oder andere Herbizide wie Benfuresate, oder andere Wirkstoffe wie das Fungizid wie Prochloraz und/oder Insektizide wie Deltamethrin. Dies zeigt die Flexibilität des beschriebenen Tensid/Lösungsmittel-Systems auf. Die genannten Verbindungen sind aus "The

5 Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 11. Ausgabe, 1997 dem Fachmann bekannt.

Aus den genannten Gründen sind ein besonderer Gegenstand der Erfindung Tensid-/Lösungsmittelsysteme für flüssige herbizide Mittel, die

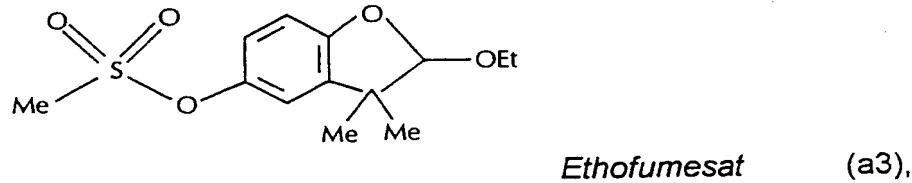
10

a) ein oder mehrere Biscarbamat-Herbizide der Formeln (a1) und (a2)



und/oder ein oder mehrere Herbizide vom Typ der Sulfonate, wie z.B.

15 Ethofumesate (a3),



b) das erfindungsgemäße Tensid-/Lösungsmittelsystem (Komponentenmischung (b)),
 c) gegebenenfalls weitere organische Lösungsmittel und

d) gegebenenfalls weitere Tenside und/oder Polymere enthalten.

Bei den Verbindungen der Formeln (a1) und (a2) handelt es sich um Derivate der 5 Carbaminsäure. Die herbiziden Eigenschaften dieser Verbindungen sind z. B. in DE-A-3799758 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel (a3) enthalten ein asymmetrisches C-Atom. Beide Enantiomere werden dabei als biologisch aktiv angesehen. Die Formel (a3) umfaßt daher alle Stereoisomeren und deren Gemische, insbesondere das Racemat. Ihre 10 herbiziden Eigenschaften sind z.B. in GB-A-1271659 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Tensid-/Lösungsmittelsystem (Komponentenmischung b)) ergibt bei Verdünnung mit Wasser Dispersionen von Ölphasen in Wasser bzw. - bei entsprechender Auswahl der Einzelkomponenten - von wäßrigen Phasen in Öl. Je 15 nach Zusammensetzung sind damit folglich entweder mit Wasser oder mit Öl unter Erhalt der kolloidalen Struktur verdünnbare Dispersionen zugänglich. Daher sind die via Verdünnung aus den beschriebenen Konzentraten zugänglichen Dispersionen ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Die Gewichtsverhältnisse der kombinierten herbiziden Wirkstoffe vom Typ a) 20 (Desmedipham(a1) : Phenmedipham(a2) : Ethofumesate(a3)) können innerhalb weiter Grenzen variieren und liegen in der Regel zwischen 1:1:1 und 1:10:100, im Falle reiner Biscarbamt-Mischungen (a1) : (a2) zwischen 100:1 und 1:100. Für Mischungen mit allen drei herbiziden Wirkstoffen sind folgende Gewichtsverhältnisse (a1) : (a2) : (a3) besonders bevorzugt:

25 • (a1) : (a2) : (a3) wie 1:1:1 bis 1:2:3, insbesondere 1:1.2:1.4 bis 1:1.8:2.4 und • (a1) : (a2) : (a3) wie 1:2:5 bis 1:5:10, insbesondere 1:2.5:5.5 bis 1:3.5:6.5.

In der Regel liegen die Aufwandmengen zwischen 400 und 2000 g a.i./ha, vorzugsweise zwischen 600 und 1500 g a.i./ha. Bei gleicher Herbizidwirkung liegt 30 die Aufwandmenge bei der kombinierten Anwendung aller drei Herbizide (a1)-(a3) wesentlich unterhalb der Aufwandmengen für die Applikation von Kombinationen

oder Einzelapplikationen der Biscarbamat-Herbizide vom Typ (a1) und (a2): So liegt die Aufwandmenge im Falle von reinen Biscarbamat-Mischungen (a1) : a2) zwischen 600 und 1300 g a.i./ha, im Falle von Dreier-Mischungen a1) : a2) : a3)

beträgt sie zwischen 400 und 1000 g a.i./ha. Daher sind thermodynamisch stabile

5 Formulierungen, in denen alle drei Wirkstoffe enthalten sind, aufgrund ihrer hohen biologischen Wirksamkeit - bei insgesamt reduziertem Wirkstoffgehalt – von besonderem Interesse. Allerdings ist die optimale Wahl der Gewichtsverhältnisse und der Aufwandmengen abhängig vom Entwicklungsstadium der jeweiligen Unkräuter oder Ungräser, der vorherrschenden Unkrautspektren, Umweltfaktoren
10 und Klimabedingungen, so daß die oben angegebenen Gewichtsverhältnisse und Aufwandmengen im Einzelfall zu überprüfen sind.

Die zur Herstellung der genannten Formulierungen notwendigen Hilfsmittel wie insbesondere Tenside und Lösungsmittel sind im Prinzip bekannt und werden

15 beispielsweise beschrieben in: McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser-Verlag, München, 4. Auflage 1986.

20 Während der chemische "Aufbau" der einzelnen einsetzbaren Komponenten dort hinreichend beschrieben ist, sind Vorhersagen bezüglich der Eigenschaften von Mischungen derartiger Komponenten für die Formulierung eines bestimmten Wirkstoffsystems aus den genannten Handbüchern in der Regel nicht ableitbar.

25 Verwendet man z.B. eine Tensid/Lösungsmittelkombination, mit der sich für Wirkstoffkombinationen aus Desmedipham und/oder Phenmedipham und/oder Ethofumesat bei relativ niedriger „Wirkstoffbeladung“ stabile Emulsionskonzentrate ergeben, so erhält man trotz Anwesenheit von Tensiden auf Aromatenbasis bei Erhöhung der Wirkstoffkonzentration keine stabilen Emulsionskonzentrate mehr, 30 sondern instabile mehrphasige Systeme - wie anhand von Tabelle 1 (siehe weiter unten) deutlich wird (Beispiel 1). Daraus ergibt sich unmittelbar die Bedeutung der

erfindungsgemäßen Lösungsmittelkomponente (ortho-Phosphor-säureester und/oder Phosphonsäureester) für die Stabilität der herzustellenden Emulsionskonzentrate.

Gleichwohl ist jedoch auch der aromatische Charakter der eingesetzten Tenside von

5 Bedeutung. Dies wird aus den Beispielen 2 und 3 ersichtlich: Kommt anstelle eines Tensides auf Aromatenbasis ein (herkömmliches) aliphatisches Kohlenwasserstofftensid zum Einsatz, erhält man ebenfalls instabile Emulsionskonzentrate. Dies unterstreicht die Tatsache, daß die Tensidkomponente auf Aromatenbasis essentieller Bestandteil der beschriebenen Erfindung ist.

10

In Beispiel 4 ist die „Grenzkonzentration“ von Ethofumesat überschritten, so daß es zur Kristallisation des Wirkstoffes kommt. Ersetzt man das in Rezeptur 4 als Lösungsmittel verwendete Tributylphosphat (TBP) durch Tributoxyethylphosphat (TBEP) erhält man dagegen ein stabiles Emulsionskonzentrat (Beispiel XVII). TBEP gestattet also eine höhere Beladung der Formulierung mit insbesondere Ethofumesat und übertrifft damit als TBP bezüglich der „Lösekraft“. Unabhängig davon können im Einzelfall jedoch noch weitere Lösungsmittel erforderlich sein, um ein stabiles, kristallfreies Emulsionskonzentrat zu erhalten.

15

Ausgehend von diesen - keine stabilen Emulsionskonzentrate insbesondere der Wirkstoffe (a1), (a2) und/oder (a3) enthaltenden - Komponentenmischungen, war folglich nicht zu erwarten, daß mit dem erfindungsgemäßen Tensid/Lösungsmittelsystem stabile Emulsionskonzentrate für insbesondere die unter (a1)-(a3) beschriebenen Wirkstoffe hergestellt werden können.

20

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich Kombinationen aus einem ortho-Phosphorsäure- und/oder einem Phosphonsäureester als Lösungsmittel und einem oder mehreren Tensiden auf Aromatenbasis besonders gut zur Herstellung stabiler Emulsionskonzentrate eignen. Dies wird anhand der in Tabelle 2 (siehe

25

30 weiter unten) aufgelisteten Beispiele deutlich, die eine Vorstellung von der chemischen Flexibilität der offengelegten Komponentenmischung vermitteln. So

eignen sich als Tenside auf Aromatenbasis insbesondere Alkoxylate des Triisobutylphenols, wobei der Ethoxylierungsgrad vorzugsweise 4-10 mol EO, insbesondere 6-8 mol EO pro Molekül betragen sollte (Beispiele I und VII) (EO=Ethylenoxy).

5

Ein für die Auswahl weiterer Tensidkomponenten kritischer Faktor ist deren „Acidität bzw. Basizität pro Gewichts- bzw. Volumeneinheit“, die durch die Säure- bzw. Aminzahl ausgedrückt wird. Ein zu starker Anstieg der Gesamt-Säure- bzw. Aminzahl in der Fertigformulierung ist insofern problematisch als er eine

10 Ausflockung/Kristallisation des/der formulierten Wirkstoffe nach sich zieht. Daher ist bei der Auswahl weiterer Tensidkomponenten darauf zu achten, daß die Gesamt-Säure- bzw. Aminzahl nicht zu stark ansteigt. Vorzugsweise eignen sich folglich neben nichtionogenen Tensiden nur saure bzw. basische Komponenten mit hinreichend kleiner Säure- bzw. Aminzahl. Da letztere wiederum mit dem

15 Molekulargewicht korreliert, kommen als weitere Tensidkomponenten vielfach auch saure bzw. basische Derivate von Verbindungen mit hohem Molekulargewicht wie beispielsweise Tristyrylphenolalkoxylate in Frage (Beispiel XI). Im Falle nichtionogener Tenside sind diese Überlegungen – entsprechend dem nichtionogenen Charakter dieser Komponenten – hinfällig. Dementsprechend

20 können als zusätzliche nichtionogene Tensidkomponenten – wie die Beispiele VIII, IX und X zeigen – neben mit 40 mol EO umgesetztem Rizinusöl insbesondere beispielsweise auch mit nur 12 mol EO umgesetztes Rizinusöl, mit 15 mol EO umgesetzte Ölsäure und EO-PO-EO-Blockcopolymere eingesetzt werden. Beispiel XII zeigt zudem, daß an die Stelle der ortho-Phosphorsäureester als Lösungsmittel

25 auch Phosphonate treten können.

In diesem Zusammenhang ist weiterhin darauf hinzuweisen, daß die beschriebenen Tensid/Lösungsmittel-Systeme die Herstellung stabiler Emulsionskonzentrate mit in weiten Grenzen variabler Wirkstoffbeladung und –zusammensetzung ermöglichen (Beispiele I-VII): So kann die Wirkstoffbeladung beispielsweise zwischen 20 und 40, 30 vorzugsweise zwischen 24 und 30 Gewichtsprozent variieren (Beispiele I-IV). Hinsichtlich der Wirkstoffzusammensetzung sind mit dieser Komponentenmischung

neben stabilen „Ein-Wirkstoff-Emulsionskonzentraten“ auch solche mit zwei oder insbesondere drei Wirkstoffen zugänglich - vorzugsweise vom Typ a1), a2) und/oder a3) (Beispiele II, V und VI).

Ferner zeigen die Beispiele XIII, XIV, XV und XVI, daß sich die beschriebenen

- 5 Tensid-/Lösungsmittelsysteme auch zur Herstellung von Emulsionskonzentraten mit anderen als den unter (a1)-(a3) explizit aufgeführten Wirkstoffen eignen. So lassen sich mit ihnen beispielsweise auch Emulsionskonzentrate herstellen, die die Wirkstoffe Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Prochloraz und/oder Deltamethrin enthalten.
- 10 Bevorzugte Gewichtsverhältnisse der Komponenten Ortho-Phosphorsäure-ester/Phosphonsäureester: Tensid auf Aromatenbasis sind je nach Wirkstoffbeladung und –zusammensetzung der Emulsionskonzentrate 100:1 bis 1:100, besonders bevorzugt 20:1 bis 1:20, weiter bevorzugt 5:1 bis 1:2, beispielsweise 1,5:1 bis 1,3:1.
- 15 Emulgierbare Konzentrate, die entsprechend der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, enthalten a priori kein zusätzliches Wasser, sondern nur das in den genannten kommerziell erhältlichen Tensiden bzw. Tensidmischungen, Polymeren und Lösungsmitteln vorhandene Restwasser. Aufgrund der in den Formulierungen 20 enthaltenen Tenside ist es jedoch möglich, die genannten Formulierungen bis hin zu einem kritischen Volumenbruch mit Wasser zu verdünnen, ohne daß es zu einer Eintrübung bzw. Instabilisierung der Formulierung kommt. Dabei entstehen formal zunächst W/O-Mikroemulsionen, die bei weiterer Erhöhung des Wasseranteiles in W/O-Emulsionen und schließlich – bei weiterer Verdünnung mit Wasser – in O/W-25 Emulsionen übergehen. Die Erfindung umfaßt daher auch neben der erfindungsgemäßen Tensid-/Lösungsmittelmischung b) (zusätzliches) Wasser enthaltende flüssige Formulierungen von insbesondere einem oder mehreren Wirkstoffen vom Typ (a1), (a2) und/oder (a3).
- 30 Mit Hilfe der Komponentenmischungen (b) lassen sich vorzugsweise flüssige Formulierungen z.B. auch Emulsionskonzentrate, insbesondere Zubereitungen von

Des- und/oder Phenmedipham und/oder Ethofumesate herstellen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% pestizider Wirkstoffe,
- 5 b) 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% des erfindungsgemäßen Tensid-/Lösungsmittelsystems (b),
- c) 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% weitere organische Lösungsmittel,
- d) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% weitere Tenside,
- 10 e) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel und
- f) 0 bis 96 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 90 Gew.-%, insbesondere 0 bis 10 Gew.-% Wasser.

15 Weitgehend wasserfreie Emulsionskonzentrate stellen eine günstige Anwendungsform der herbiziden Wirkstoffe vom Typ (a) dar und sind ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung. Besonders bevorzugt sind Emulsionskonzentrate mit einem Gehalt an

- 20 a) 10 bis 40 Gew.-% Wirkstoff vom genannten Typ (a), vorzugsweise (a1), (a2) und/oder (a3),
- b) 10 bis 60 Gew.-% des erfindungsgemäßen Tensid-/Lösungsmittelsystems (b),
- c) 5 bis 35 Gew.-% weitere organische Lösungsmittel,
- d) 10 bis 25 Gew.-% weitere Tenside und
- 25 e) 0 bis 10 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel.

Übliche Formulierungshilfsmittel e) sind beispielsweise Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Riechstoffe, Farbstoffe u. a.; bevorzugte Formulierungshilfsmittel e) sind

- 30 • Frostschutzmittel und Verdunstungshemmer wie Glycerin, z.B. in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% und

- ◆ Konservierungsstoffe, z.B. Mergal K9N® (Riedel) oder Cobate C®, in den üblichen Anwendungskonzentrationen für die jeweils speziell eingesetzten Mittel.

Die mit dem erfindungsgemäßen Tensid/Lösungsmittel-System hergestellten

5 Formulierungen und Spritzbrühen weisen bei der Anwendung auch biologisch vorteilhafte Resultate auf. So wird beobachtet, daß die biologische Aktivität der eingesetzten pestiziden Wirkstoffe durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Komponente (b) in synergistischer Weise gesteigert werden kann.

10 In den folgenden Beispielen beziehen sich Mengenangaben auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Die Beispiele der Tabelle 1 betreffen nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele, die der Tabelle 2 erfindungsgemäße.

Tabelle 1: Beispiele für Formulierungen, die keine stabilen Emulsionskonzentrate (EC) ergeben

	1	2	3	4
Desmedipharm (a1)	8	2,75	2,75	
Phenmedipharm (a2)	10	8,25	8,25	
Ethofumesat (a3)	12,5	16,5	16,5	37,25
Rapsöl	18			
$C_7H_{15}/C_9H_{19}\text{-CON(CH}_3)_2^1)$	23			
$[C_4H_9\text{-O}]_3\text{-PO}^2)$				21,55
$[C_4H_9\text{-O-(EO)}]_3\text{-PO}^3)$		28,5	28,5	
N-Methylpyrrolidon (NMP)	8,5			
$[\text{NP-O-(EO)}_6]_n\text{-PO}_4\text{-nH}_3\text{-n}^4)$	2			
$[(s\text{-}C_4H_9)_3\text{-C}_6H_2]\text{-O-(EO)}_6\text{-H}^5)$	18			18,6
$C_{12/14}\text{-O-(EO)}_2^6)$		20	20	
Rizinusöl+40 mol EO ⁷⁾		18		16,7
EO-PO-EO-Blockcap., 80% EO ⁸⁾			18	
$[C_6H_5\text{-O-(EO)}_4]_n\text{-PO}_4\text{-nH}_3\text{-n}^9)$		4	4	3,9
$[\text{i-C}_{13}\text{-O-(EO)}_{20}]_n\text{-PO}_4\text{-nH}_3\text{-n}^{10})$		2	2	2

5

Abkürzungen und Fußnoten in Tabelle 1: Siehe nach Tabelle 2

Tabelle 2: Formulierungsbeispiele für erfindungsgemäße Emulsionskonzentrate

Abkürzungen und Fußnoten zu Tabellen 1 und 2:

n	In den Formeln gilt n=0-3, d. h. es handelt sich jeweils um ein Gemisch der Phosphorester mit n=1, 2 und 3, wobei die sauren Anteile mit n = 1 und 2 wesentlich sind;
5	Zahlen Alle Angaben sind Anteile in Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht der Formulierung (= 100 Gewichtsprozent);
i-C ₁₃ -	= Isotridecyl
10	EO = "Ethylenoxid", d.h. eine Gruppe der Formel -CH ₂ -CH ₂ -O- (Ethylenoxy) oder, falls endständig, -CH ₂ -CH ₂ -O-H (Hydroxyethyl)
PO	= "Propylenoxid", d.h. eine Gruppe der Formel -C ₃ H ₆ -O- (Propylenoxy)
(Tri-Sty-)Phe-	= Tristyrylphenyl-
15	NP- = Nonylphenyl

Fußnoten zu Tabellen 1 und 2 (Erläuterungen zu Indexzahlen):

- 1) Capryl-/Caprin-Fettsäuredimethylamid (speziell Genagen 4166[®], Clariant, bzw. Hallcomid M 8-10[®], Hall Chemicals)
- 20 2) Tributylphosphat (speziell Entschäumer T[®], Bayer)
- 3) Tributoxyethylphosphat (speziell Hostaphat B310[®], Clariant)
- 4) phosphatiertes Nonylphenolalkoxylat (speziell Emcol CS 136[®], Witco)
- 5) Ethoxyliertes Tri-(sec.-butyl)-phenol (speziell Sapogenat T-060[®], Clariant)
- 6) Ethoxylierter C_{12/14}-Fettalkohol (speziell Brij 35[®], ICI)
- 25 7) Ethoxyliertes Rizinusöl (speziell Emulsogen EL 400[®], Clariant)
- 8) Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymer (speziell Genapol PF 80[®], Clariant)
- 9) phosphatiertes ethoxyliertes Phenol mit folgenden Anteilen im Gemisch:

7,5-8,5 Gew.-% n=0, 1-10 Gew.-% C₆H₅-O-(EO)₄H, 80-90 Gew.-% n=1 und
ca. 2 Gew.-% n=2

- 10) phosphatisierter ethoxylierter Isotridecylalkohol
(speziell Servoxyl VPDZ 20/100[®], Servo)
- 5 11) Ethoxyliertes Tri-(sec.-butyl)-phenol (speziell Sapogenat T-080[®], Clariant)
- 12) Ethoxyliertes Rizinusöl (speziell Etocas 12[®], Croda)
- 13) Ethoxylierte Ölsäure (speziell Serdnox NOG-600[®], Servo)
- 14) phosphatisiertes Tristyrylphenolalkoxylat (speziell Soprophor 3D33[®], Rhodia)
- 15) Diester der Octanphosphonsäure (speziell Hostarex PO 224[®], Clariant)

Patentansprüche

1. -Tensid/Lösungsmittel-System für flüssige organische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß es
 - 5 - ein oder mehrere Tenside auf Aromatenbasis und
 - einen oder mehrere möglichst polare, zugleich aber wasserunlösliche oder bis 5 g/l in Wasser lösliche vollständig veresterte organische Phosphate und/oder Phosphonate als Lösungsmittelenthält.
- 10 2. Tensid/Lösungsmittel-System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Tenside auf Aromatenbasis aus der Gruppe
 - b1.1) Phenole, Phenyl-(C₁-C₄)alkyl-ether oder (poly)alkoxylierte Phenole,
 - b1.2) (Poly)alkylphenole oder (Poly)alkylphenolalkoxylate,
 - 15 b1.3) Polyarylphenole oder Polyarylphenolalkoxylate,
 - b1.4) Verbindungen, die formal die Umsetzungsprodukte der unter b1.1) bis b1.3) beschriebenen Moleküle mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure darstellen und deren mit geeigneten Basen neutralisierte Salze,
 - b1.5) saure und mit geeigneten Basen neutralisierte (Poly)alkyl- und (Poly)aryl-- 20 benzolsulfonate
enthält.
- 3. Tensid/Lösungsmittel-System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Tenside auf Aromatenbasis aus der Gruppe
 - 25 - mit 4 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetztes Phenol,
 - mit 4 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Triisobutylphenol,
 - mit 4 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Nonylphenol,
 - mit 4 bis 150 mol Ethylenoxid umgesetztes Tristyrylphenol und
 - 30 - saures (lineares) Dodecylbenzolsulfonat enthält.

4. Tensid/Lösungsmittel-System nach einem der Anprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe
b2.1) weitgehend wasserunlösliche polare Ester der Phosphorsäure mit Alkoholen

5 aus der Gruppe enthaltend Phosphorsäureester mit

- einwertigen Alkanolen mit 5 bis 22 C-Atomen,
- Diolen oder Polyolen,
- Aryl-, Alkylaryl-, Poly(alkyl)aryl- oder Poly(arylalkyl)arylalkoholen,
- alkoxylierten Alkoholen, die durch Umsetzung der vorstehend
10 genannten Alkohole mit Alkylenoxiden erhalten werden, oder
- alkoxylierten Alkoholen, die durch Umsetzung einwertiger Alkanole mit
1 bis 4 C-Atomen und Alkylenoxiden erhalten werden,
wobei die 3 Alkoholkomponenten des Phosphorsäureesters gleich oder
verschieden sein können und so ausgewählt sind, daß der Ester als

15 weitgehend wasserunlösliches polares Lösungsmittel einsetzbar ist, und

b2.2) weitgehend wasserunlösliche und zugleich polare Phosphonate auf Basis von zweifach mit Alkoholen und/oder alkoxylierten Alkoholen veresterten
Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Poly(alkyl)-aryl- oder Poly(arylalkyl)-aryl-
Phosphonsäuren mit Alkoholen aus der Gruppe

- einwertige Alkanole mit 1 bis 22 C-Atomen,
- Diole oder Polyole,
- Aryl-, Alkylaryl-, Poly(alkyl)aryl- und Poly(arylalkyl)arylalkoholen oder
- alkoxylierte Alkoholen, die durch Umsetzung der vorstehend
20 genannten Alkohole mit Alkylenoxiden, vorzugsweise (C₁-
C₄)Alkylenoxiden, erhalten werden,
als jeweiliger Alkoholkomponente, wobei die 2 Alkoholkomponenten des
Phosphonsäureesters gleich oder verschieden sein können und so
ausgewählt sind, daß der Ester als weitgehend wasserunlösliches polares
25 Lösungsmittel einsetzbar ist,

30 enthält.

5. Tensid/Lösungsmittel-System nach einem der Anprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe

- mit alkoxylierten kurzkettigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 30 Alkylenoxy-einheiten im Polyalkylenoxy-teil dreifach veresterte ortho-Phosphorsäure,
- mit Alkylalkoholen mit 5 bis 22 C-Atomen dreifach veresterte ortho-Phosphorsäure,
- mit, gegebenenfalls alkoxylierten Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkylrest oder gegebenenfalls alkoxylierten Phenolderivaten, jeweils mit 0 bis 10 30 Alkylenoxy-einheiten im Polyalkylenoxy-teil teilweise veresterte ortho-Phosphorsäure, wobei die verbleibenden OH-Valenzen der ortho-Phosphorsäure nachfolgend alkoxyliert wurden, und
- formal zweifach mit Alkoholen umgesetzte Ester der n-Octylphosphonsäure, enthält.

15 6. Flüssige Formulierung, welche

- (a) einen oder mehrere in Wasser unlösliche Wirkstoffe,
- (b) das erfindungsgemäße Tensid/Lösungsmittel-System (= Komponentenmischung (b)) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5,
- 20 (c) gegebenenfalls weitere organische Lösungsmittel,
- (d) gegebenenfalls weitere Tenside und/oder Polymere und
- (e) gegebenenfalls Wasser

enthält.

25 7. Flüssige Formulierung nach Anspruch 6, welche

- a) 1 bis 50 Gew.-% pestizider Wirkstoffe,
- b) 5 bis 80 Gew.-% des erfindungsgemäßen Tensid-/Lösungsmittelsystems (b),
- c) 0 bis 40 Gew.-% weitere organische Lösungsmittel,
- d) 0 bis 30 Gew.-% weitere Tenside,
- 30 e) 0 bis 20 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel und
- f) 0 bis 96 Gew.-% Wasser enthält.

8. Emulsionskonzentrat, dadurch gekennzeichnet, daß es
a) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer in Wasser unlöslicher Wirkstoffe,
b) 10 bis 60 Gew.-% des erfindungsgemäßen Tensid-/Lösungsmittelsystems (b)
5 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5,
c) 5 bis 35 Gew.-% weitere organische Lösungsmittel,
d) 10 bis 25 Gew.-% weitere Tenside und
e) 0 bis 10 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel enthält.

10 9. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
daß sie einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide
Desmedipham, Phenmedipham und Ethofumesat enthält.

10. Verfahren zur Herstellung einer gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8
15 definierten Formulierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten
miteinander vermischt.

11. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch
gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge einer Formulierung gemäß einem
20 der Ansprüche 6 bis 9, die einen herbiziden Wirkstoff enthält, falls erforderlich nach
Verdünnen mit Wasser, auf die Pflanzen, Pflanzenteile oder die Anbaufläche
appliziert.

12. Verwendung des Tensid-/Lösungsmittelsystems nach Anspruch 1 in flüssigen
25 Zubereitungen von Wirkstoffen.

13. Verwendung gemäß Anspruch 12 in Emulsionskonzentraten (EC).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 00/02207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N25/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 91 06215 A (HOECHST AG) 16 May 1991 (1991-05-16) page 5, line 1 - line 15 claims 1,4,6,7 -----	1-8, 10-13
X	FR 2 599 593 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 11 December 1987 (1987-12-11) cited in the application claims examples -----	1-3,6-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2000

Date of mailing of the international search report

10/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 00/02207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9106215	A 16-05-1991	DE 3935977	A	02-05-1991
		AU 642920	B	04-11-1993
		AU 6549490	A	31-05-1991
		CA 2072104	A	29-04-1991
		EP 0497806	A	12-08-1992
		HU 60601	A	28-10-1992
		JP 5501251	T	11-03-1993
		PL 287531	A	21-10-1991
		PT 95713	A	13-09-1991
FR 2599593	A 11-12-1987	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02207

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 91 06215 A (HOECHST AG) 16. Mai 1991 (1991-05-16) Seite 5, Zeile 1 – Zeile 15 Ansprüche 1,4,6,7 -----	1-8, 10-13
X	FR 2 599 593 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 11. Dezember 1987 (1987-12-11) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele -----	1-3,6-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipielle oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. Juni 2000

10/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02207

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9106215	16-05-1991	DE	3935977 A	02-05-1991
		AU	642920 B	04-11-1993
		AU	6549490 A	31-05-1991
		CA	2072104 A	29-04-1991
		EP	0497806 A	12-08-1992
		HU	60601 A	28-10-1992
		JP	5501251 T	11-03-1993
		PL	287531 A	21-10-1991
		PT	95713 A	13-09-1991
FR 2599593	11-12-1987	KEINE		

THIS PAGE BLANK (USPTO)